

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 8 日  
Date of Application:

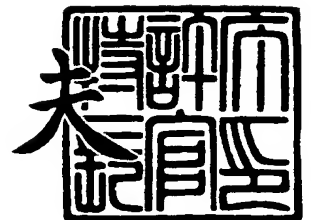
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 4 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 0 8 4 9 ]

出      願      人                      T D K 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 99P04926

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号ティーディーケー株式会社内

【氏名】 福澤 成敏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号ティーディーケー株式会社内

【氏名】 小巻 壮

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号ティーディーケー株式会社内

【氏名】 丑田 智樹

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078031

【氏名又は名称】 大石 皓一

【選任した代理人】

【識別番号】 100115738

【氏名又は名称】 鷲頭 光宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100121681

【氏名又は名称】 緒方 和文

【選任した代理人】

【識別番号】 100126468

【氏名又は名称】 田久保 泰夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074148

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持基板と、前記支持基板上に設けられ有機材料を主成分とする記録層と、前記記録層上に設けられた第 1 の光透過層と、前記第 1 の光透過層上に設けられた第 2 の光透過層とを備え、前記第 1 の光透過層のビッカース硬度が負荷荷重を  $200\text{ mg f}$  とした場合に  $30\text{ mg f}/\mu\text{m}^2$  以上、 $50\text{ mg f}/\mu\text{m}^2$  以下であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 前記第 1 の光透過層の膜厚が  $0.5\ \mu\text{m}$  以上、 $100\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の光記録媒体。

【請求項 3】 前記第 1 の光透過層と前記第 2 の光透過層の合計膜厚が  $10\ \mu\text{m}$  以上、 $300\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の光記録媒体。

【請求項 4】 前記第 1 の光透過層よりも前記第 2 の光透過層の方が硬度が低いことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 5】 前記第 1 の光透過層が接着剤であり、前記第 2 の光透過層が光透過性シートであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 6】 前記支持基板と前記記録層との間に設けられた反射層をさらに備えることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 7】 前記記録層と前記第 1 の光透過層との間に設けられたキャップ層をさらに備えることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 8】 前記キャップ層の主成分が誘電体であることを特徴とする請求項 7 に記載の光記録媒体。

【請求項 9】 前記キャップ層の主成分が金属であり、その膜厚が  $10\text{ nm}$  以上、 $20\text{ nm}$  以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の光記録媒体。

【請求項 10】  $370\text{ nm}\sim 425\text{ nm}$  の波長領域のレーザービームを照射することによってデータの記録が可能であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の

いずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 1 1】 前記有機材料は、前記波長領域における屈折率が 1. 2 未満又は 1. 9 超であり、且つ、消衰係数が 0. 1 以上、1. 0 以下であることを特徴とする請求項 1 0 に記載の光記録媒体。

【請求項 1 2】 前記有機材料がポルフィリン系色素、モノメチンシアニン又はトリメチンシアニン系色素であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の光記録媒体。

【請求項 1 3】 支持基板と、前記支持基板上に設けられ有機材料を主成分とする記録層と、前記記録層上に設けられた少なくとも 1 層の光透過層とを備え、前記少なくとも 1 層の光透過層は、負荷荷重を 2 0 0 m g f とした場合のビッカース硬度が 3 0 m g f /  $\mu$  m<sup>2</sup> 以上、5 0 m g f /  $\mu$  m<sup>2</sup> 以下であり、且つ、膜厚が 0. 5  $\mu$  m 以上、1 0 0  $\mu$  m 以下であることを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は光記録媒体に関し、特に、記録層の材料として有機材料を用いた追記型の光記録媒体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、デジタルデータを記録するための記録媒体として、C D や D V D に代表される光記録媒体が広く利用されている。これらの光記録媒体は、C D - R O M や D V D - R O M のようにデータの追記や書き換えができないタイプの光記録媒体（R O M 型光記録媒体）と、C D - R や D V D - R のようにデータの追記はできるがデータの書き換えができないタイプの光記録媒体（追記型光記録媒体）と、C D - R W や D V D - R W のようにデータの書き換えが可能なタイプの光記録媒体（書き換え型光記録媒体）とに大別することができる。

【0 0 0 3】

R O M 型光記録媒体においては、製造時において予め基板に形成されるピット列によりデータが記録されることが一般的であり、書き換え型光記録媒体におい

ては、記録層の材料として例えば相変化材料が用られ、その相状態の変化に基づく光学特性の変化を利用してデータが記録されることが一般的である。

#### 【0 0 0 4】

これに対し、追記型光記録媒体においては、記録層の材料としてシアニン系色素、フタロシアニン系色素、アゾ色素等の有機色素が用いられ、その化学的变化に基づく光学特性の変化を利用してデータが記録されることが一般的である。追記型光記録媒体は書き換え型光記録媒体とは違い、一旦データを記録した場合これを消去したり書き換えたりすることができないが、このことはデータの改竄ができないことを意味するため、データの改竄防止が求められる用途において重要な役割を果たしている。

#### 【0 0 0 5】

このような追記型光記録媒体への記録においては、記録層に含まれる有機色素の化学的变化に加え、基板や記録層に隣接する各層の物理的変形を伴う。一般的に有機色素を用いた追記型光記録媒体は、光入射面とは逆側に記録層に隣接して熱伝導の大きい金属からなる反射層を有するため、このような物理的変形は、記録層から見て光入射面側に位置する層乃至は基板において生じやすく、再生信号の変調度や記録感度を高める役割を果たす場合がある一方で、過度の変形が生じると再生信号が劣化したり、隣接するトラックに影響を及ぼすおそれがある。

#### 【0 0 0 6】

一方、近年、データの記録密度が高められ、且つ、非常に高いデータ転送レートを実現可能な次世代型の光記録媒体が提案されている。このような次世代型の光記録媒体においては、大容量・高データ転送レートを実現するため、必然的に、データの記録・再生に用いるレーザービームのビームスポット径を非常に小さく絞らなければならない。ここで、ビームスポット径を小さく絞るためには、レーザービームを集束するための対物レンズの開口数（NA）を0.65以上、例えば、0.85程度まで大きくするとともに、レーザービームの波長 $\lambda$ を380 nm～450 nm、例えば400 nm程度まで短くする必要がある。

#### 【0 0 0 7】

しかしながら、レーザービームを集束するための対物レンズを高NA化すると、

光記録媒体の反りや傾きの許容度、すなわちチルトマージンが非常に小さくなるという問題が生じる。チルトマージン  $T$  は、記録・再生に用いるレーザビームの波長を  $\lambda$ 、レーザビームの光路となる光透過層（透明基体）の厚さを  $d$  とすると、次式によって表すことができる。

【0008】

【数1】

$$T = \frac{\lambda}{d \cdot NA^3} \quad (1)$$

式（1）から明らかなように、チルトマージンは対物レンズの  $NA$  が大きいほど小さくなってしまふ。また、波面収差（コマ収差）が発生する光透過層（透明基体）の屈折率を  $n$ 、傾き角を  $\theta$  とすると、波面収差係数  $W$  は、次式によって表すことができる。

【0009】

【数2】

$$W = \frac{d \cdot (n^2 - 1) \cdot n^2 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot (NA)^3}{2\lambda (n^2 - \sin^2 \theta)^{\frac{5}{2}}} \quad (2)$$

式（1）及び式（2）から明らかなように、チルトマージンを大きくし、且つ、コマ収差の発生を抑えるためには、記録・再生に用いるレーザビームが入射する光透過層（透明基体）の厚さ  $d$  を小さくすることが非常に有効である。

【0010】

このような理由から、次世代型の光記録媒体においては、十分なチルトマージンを確保しつつコマ収差の発生を抑えるため、光透過層（透明基体）の厚さを  $100 \mu\text{m}$  程度まで薄くすることが要求される。このため、次世代型の光記録媒体においては、 $CD$  や  $DVD$  等現行型の光記録媒体のように、光透過性基板上に記

録層等の各種機能層を形成することは困難であり、支持基板上に各種機能層を成膜した後、この上にスピコート法等により薄い樹脂層を形成するか、或いは薄い光透過性シートを紫外線硬化性樹脂または接着剤等によって貼り付け、これを光透過層として用いる方法が検討されている。したがって、次世代型の光記録媒体の作製においては、光入射面側から順次成膜が行われる現行の光記録媒体とは異なり、光入射面とは反対側から順次成膜が行われることになる。

#### 【0 0 1 1】

次世代型の光記録媒体における光透過層の材料については種々検討されているが、製造の容易さから、スピコートに適した高い粘度を有し、硬化前後の収縮率の小さい紫外線硬化性樹脂材料が有力視されている。高い粘度と小さい硬化収縮を得るためには、比較的分子量の大きなオリゴマー成分を有し、かつ官能基の少ない構造の樹脂が好ましが、このような樹脂は硬度が低いという特質を有している。

#### 【0 0 1 2】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者らの研究によれば、記録層の材料として有機材料を用いた次世代型の光記録媒体においては、光透過層の硬度が信号特性（ジッタ等）や記録特性（記録感度等）に大きな影響を与えることが明らかとなった。これは、次世代型の光記録媒体においては、現行型の光記録媒体に比べて、レーザスポット径に対して記録ピット長やトラックピッチが相対的に非常に狭いことから、光透過層の変形が信号特性や記録特性に与える影響が非常に大きいためであると考えられる。このことは、有機材料を記録層に用いた光記録媒体において、光透過層の硬度設定によって信号特性や記録特性を制御可能であることを示唆するものと言える。

#### 【0 0 1 3】

したがって本発明は、光透過層の硬度を制御することにより、記録層の材料として有機材料を用いた次世代型の光記録媒体の信号特性や記録特性を改善することを目的とするものである。

#### 【0 0 1 4】



**【課題を解決するための手段】**

本発明の一側面による光記録媒体は、支持基板と、前記支持基板上に設けられ有機材料を主成分とする記録層と、前記記録層上に設けられた第1の光透過層と、前記第1の光透過層上に設けられた第2の光透過層とを備え、前記第1の光透過層のビッカース硬度が負荷荷重を200mgfとした場合に $30\text{mgf}/\mu\text{m}^2$ 以上、 $50\text{mgf}/\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする。本発明によれば、少なくとも2層構造である光透過層のうち、記録層側に位置する第1の光透過層の硬度が上記のように設定されていることから、ジッタ等の信号特性と記録感度等の記録特性、さらには高温保存後の機械精度を良好にバランスさせることが可能となる。特に、第1の光透過層のビッカース硬度を $33\text{mgf}/\mu\text{m}^2$ 以上、 $50\text{mgf}/\mu\text{m}^2$ 以下に設定すればこれらをより良好にバランスさせることが可能となり、第1の光透過層のビッカース硬度を $33\text{mgf}/\mu\text{m}^2$ 以上、 $42\text{mgf}/\mu\text{m}^2$ 以下に設定すればこれらを最も良好にバランスさせることが可能となる。

**【0015】**

この場合、前記第1の光透過層の膜厚は $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。これによれば、硬化収縮による反りやクラックの発生を効果的に抑制しつつ、電気特性を改善することが可能となる。また、前記第1の光透過層と前記第2の光透過層の合計膜厚は $10\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。これによれば、光入射面の傷や汚れに対する耐性が高まるとともに、レーザビームのフォーカシングが容易となる。さらに、前記第1の光透過層よりも前記第2の光透過層の方が硬度が低く、紫外線硬化前の粘度が高いことが好ましい。尚、前記第1の光透過層を接着剤とし、前記第2の光透過層を光透過性シートとすることも可能である。

**【0016】**

また、前記支持基板と前記記録層との間に設けられた反射層をさらに備えることが好ましい。このような反射層は、支持基板側における放熱層としても機能することから、記録による支持基板側の変形を抑制することが可能となる。

## 【0017】

また、前記記録層と前記第1の光透過層との間に設けられたキャップ層をさらに備えることが好ましい。これによれば、記録層と第1の光透過層とが直接接しないことから、第1の光透過層の形成が容易となる。この場合、キャップ層の材料としては誘電体材料を主成分としてもよいし、金属を主成分としてもよい。金属を主成分とする場合には、その膜厚を10 nm以上、20 nm以下に設定することが好ましい。

## 【0018】

また、本発明による光記録媒体は、370 nm～425 nmの波長領域のレーザービームを照射することによってデータの記録が可能であることが好ましく、前記有機材料は、前記波長領域における屈折率が1.2未満又は1.9超であり、且つ、消衰係数が0.1以上、1.0以下であることが好ましい。このような有機材料としては、ポルフィリン系色素、モノメチンシアニン系色素又はトリメチンシアニン系色素が挙げられる。このような色素を用いれば、波長が370 nm～425 nm、特に390 nm～420 nmであるレーザービームを用いた場合に、良好な記録特性を得ることが可能となる。

## 【0019】

本発明の他の側面による光記録媒体は、支持基板と、前記支持基板上に設けられ有機材料を主成分とする記録層と、前記記録層上に設けられた少なくとも1層の光透過層とを備え、前記少なくとも1層の光透過層は、負荷荷重を200 mgfとした場合のビッカース硬度が30 mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以上、50 mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以下であり、且つ、膜厚が0.5  $\mu\text{m}$ 以上、100  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。本発明においても、光透過層の硬度が上記のように設定されていることから、ジッタ等の信号特性と記録感度等の記録特性を良好にバランスさせることが可能となる。

## 【0020】

また、本発明による光記録媒体の製造方法は、支持基板上に有機材料を主成分とする記録層を形成する工程と、前記記録層上に負荷荷重を200 mgfとした場合のビッカース硬度が30 mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以上、50 mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以下であ

る第1の光透過層を形成する工程と、前記第1の光透過層上に第2の光透過層を形成する工程とを備えることを特徴とする。この場合、前記第1及び第2の光透過層を形成する工程をいずれもスピコート法により行うことが可能である一方、前記第2の光透過層を構成する光透過性シートを前記第1の光透過層を構成する接着剤により貼り付けることによってこれを行うことも可能である。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

以下、添付図面を参照しながら、本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。

#### 【0022】

図1(a)は、本発明の好ましい実施形態にかかる光記録媒体10の外観を示す切り欠き斜視図であり、図1(b)は、図1(a)に示すA部を拡大した部分断面図である。

#### 【0023】

図1(a)、(b)に示す光記録媒体10は、外径が約120mm、厚みが約1.2mmである円盤状の光記録媒体であり、図1(b)に示すように、支持基板11と、反射層12と、記録層13と、キャップ層14と、光透過層15とをこの順に備えて構成されている。本実施形態による光記録媒体10は、波長 $\lambda$ が380nm～450nm、好ましくは390nm～420nm、より好ましくは約405nmであるレーザビームLを光透過層15の表面である光入射面15aより照射することによってデータの記録及び再生を行うことが可能な追記型の光記録媒体である。光記録媒体10に対するデータの記録及び再生においては、開口数が0.65以上、好ましくは0.85程度の対物レンズが用いられ、これによって、レーザビームLの波長を $\lambda$ 、対物レンズの開口数をNAとした場合、 $\lambda/NA \leq 640\text{nm}$ に設定される。

#### 【0024】

図1(b)に示すように、本実施形態による光記録媒体10では光透過層15が2層構造、つまり、支持基板11側からみて光透過層15-1及び光透過層15-2がこの順に積層された構造を有している。光透過層15の詳細については

後述する。

#### 【0025】

支持基板 11 は、光記録媒体 10 に求められる厚み（約 1.2 mm）を確保するために用いられる厚さ約 1.1 mm の円盤状の基板であり、その一方の面には、その中心部近傍から外縁部に向けて、或いは、外縁部から中心部近傍に向けて、レーザビーム L をガイドするためのグループ 11a 及びランド 11b が螺旋状に形成されている。特に限定されるものではないが、最適なプッシュプル信号の確保のためには、グループ 11a の深さとしては 20 nm ～ 100 nm に設定することが好ましく、グループ 11a のピッチとしては 0.2  $\mu$ m ～ 0.4  $\mu$ m に設定することが好ましい。支持基板 11 の材料としては種々の材料を用いることが可能であり、例えば、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂を用いることができる。これらのうち、成形の容易性の観点から樹脂が好ましい。このような樹脂としてはポリカーボネート樹脂、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ABS 樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。中でも、加工性などの点からポリカーボネート樹脂やオレフィン樹脂が特に好ましい。但し、支持基板 11 は、レーザビーム L の光路とはならないことから、高い光透過性を有している必要はない。

#### 【0026】

反射層 12 は、光透過層 15 側から入射されるレーザビーム L を反射し、再び光透過層 15 から出射させる役割を果たし、さらに、多重干渉効果により再生信号（C/N 比）を高める役割を果たす。また、記録時に発生する熱を速やかに逃がす役割も果たす。反射層 12 の材料はレーザビーム L を反射可能である限り特に制限されず、例えば、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ゲルマニウム（Ge）、銀（Ag）、白金（Pt）、金（Au）等を用いることができる。また、反射層 12 の材料としては各種誘電体を使用することもできる。例えば、 $Al_2O_3$ 、AlN、ZnO、ZnS、GeN、GeCrN、 $CeO_2$ 、SiO、 $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、SiC、L

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiAlON}$  ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{AlN}$  の混合物) 及び  $\text{LaSiON}$  ( $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の混合物) 等、アルミニウム ( $\text{Al}$ )、シリコン ( $\text{Si}$ )、セリウム ( $\text{Ce}$ )、チタン ( $\text{Ti}$ )、亜鉛 ( $\text{Zn}$ )、タンタル ( $\text{Ta}$ ) 等の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物あるいはそれらの混合物を用いることができる。これらのうち、高い反射率を有することから、アルミニウム ( $\text{Al}$ )、金 ( $\text{Au}$ )、銀 ( $\text{Ag}$ )、銅 ( $\text{Cu}$ ) 又はこれらの合金 ( $\text{Al}$  と  $\text{Ti}$  との合金等) などの金属材料を用いることが好ましく、銀 ( $\text{Ag}$ ) 又はこれを主成分とし、これにインジウム ( $\text{In}$ )、錫 ( $\text{Sn}$ )、亜鉛 ( $\text{Zn}$ )、銅 ( $\text{Cu}$ )、パラジウム ( $\text{Pd}$ )、ビスマス ( $\text{Bi}$ ) 等が微量に添加された合金を用いることが特に好ましい。本発明において、光記録媒体に反射層 12 を設けることは必須でないが、これを設ければ、光記録後において多重干渉効果により高い再生信号 ( $\text{C/N}$  比) が得られやすくなり、記録時に記録マーク間の熱干渉を抑制することができる。そして、その大きい熱伝導性から、支持基板 11 側の変形を抑制することもできる。また、反射層 12 の腐食防止を目的として、支持基板 11 と反射層 12 との間に誘電体からなる防水層を介在させても構わない。

#### 【0027】

反射層 12 の膜厚は、 $5\text{ nm}$ ～ $200\text{ nm}$  に設定することが好ましく、 $10\text{ nm}$ ～ $100\text{ nm}$  に設定することが特に好ましい。これは、反射層 12 の厚さが  $5\text{ nm}$  未満であると反射層 12 による上記効果を十分に得ることができない一方、反射層 12 の厚さが  $200\text{ nm}$  超であると、反射層 12 の表面性が低くなるばかりでなく、成膜時間が長くなり生産性が低下してしまうからである。反射層 12 の厚さを  $5\text{ nm}$ ～ $200\text{ nm}$ 、好ましくは  $10\text{ nm}$ ～ $100\text{ nm}$  に設定すれば、反射層 12 による上記効果を十分に得ることができるとともに、その表面性を高く維持することができ、さらに、生産性の低下を防止することが可能となる。

#### 【0028】

記録層 13 は不可逆的な記録マークが形成される層であり、有機材料を主成分とする。「有機材料を主成分とする」とは、不可避成分を除いて記録層 13 が有機材料のみからなる場合だけでなく、諸特性向上の目的で、有機材料以外の材料

が記録層 13 中に 50 重量%を限度として含有されている場合も含まれる。有機材料の種類としては特にされるものではないが、フタロシアニン誘導体、アザポルフィリン誘導体、ポルフィセン誘導体、コロール誘導体、ポルフィリン誘導体等のピロール環を有する大環状色素、クマリン誘導体、含金属アザオキソノール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、スチリル誘導体、ヘキサトリエン誘導体、シアニン誘導体等、記録波長付近で大きな吸収を有する色素を使用することができる。また光学的、熱的な調整のためにこれらの材料を混合して用いても構わない。特に、ポルフィリン系色素、モノメチンシアニン系色素又はトリメチンシアニン系色素を含むことが好ましい。

#### 【0029】

ポルフィリン系色素、モノメチンシアニン系色素又はトリメチンシアニン系色素としては、370 nm～425 nmの波長領域における屈折率  $n$  が 1.2 未満又は 1.9 超であり、且つ、上記波長領域のレーザービーム L を吸収して溶融又は分解し、屈折率変化を生じる性質を有していることが好ましい。このようなポルフィリン系色素、モノメチンシアニン系色素又はトリメチンシアニン系色素を用いれば、当該色素の溶融又は分解により、レーザービーム L の波長領域において屈折率  $n$  が 1.2 未満の場合には、低屈折率から高屈折率へ屈折率変化が生じ（例えば 1.2～1.5 へ上昇）、屈折率  $n$  が 1.9 超の場合には、高屈折率から低屈折率への屈折率変化が生じる（例えば 1.5～1.9 へ低下）。このような屈折率変化が生じた領域は「記録ピット」と呼ばれ、それ以外の部分とは異なる反射率が得られることから、これを利用してデータの記録及び再生を行うことが可能となる。より大きな屈折率変化を生じさせるためには、レーザービーム L の波長範囲における屈折率  $n$  が 1.1 未満又は 2.0 超であることが好ましく、1.0 未満又は 2.1 超であることがより好ましい。特に限定されるものではないが、屈折率  $n$  の下限値は 0.6 程度、上限値は 3.0 程度である。

#### 【0030】

また、ポルフィリン系色素又はモノメチンシアニン系色素の消衰係数  $k$ （複素屈折率の虚部）は、レーザービーム L の好ましい波長領域において 0.1 以上であることが好ましく、0.3 以上であることがより好ましい。これは、消衰係数  $k$

が 0.1 以上であると、記録時にレーザビーム L を適度に吸収することから局所的に温度が上昇し、色素の溶融又は分解による屈折率変化が生じやすくなるからである。さらに、消衰係数  $k$  が 0.3 以上であると、より低いレーザパワーでの記録が可能となることから、省エネルギー化を実現できる。但し、消衰係数  $k$  が大きくなりすぎると反射率が低下することから、消衰係数  $k$  はレーザビーム L の波長領域において 1.0 以下であることが好ましい。

#### 【0031】

記録層 13 の膜厚は、ランド 11b 部において 15 nm ~ 110 nm、グループ 11a 部において 5 nm ~ 100 nm に設定することが好ましく、ランド 11b 部において 20 nm ~ 80 nm、グループ 11a 部において 10 nm ~ 70 nm に設定することがより好ましい。記録層 13 の膜厚は、求められる反射率や変調度や、トラック間及びマーク間の熱干渉を考慮して設計することが好ましい。これらに影響を与えるパラメータとしては、支持基板 11 の形状、色素の熱分解挙動や光学特性、隣接する層（反射層 12、キャップ層 14）の光学特性や熱伝導性などが挙げられる。

#### 【0032】

キャップ層 14 は、主に、光透過層 15 の形成時に生じる記録層 13 と光透過層 15 の界面近くの混合を防止する目的で形成される。したがって、記録層 13 材料と形成時の状態における光透過層 15 の材料との間に相溶性がなく、光学的な特性が満たされている場合には、キャップ層 14 は必ずしも必要ではない。また、キャップ層 14 は、光学特性を調整する干渉層としての機能も有する。キャップ層 14 を構成する材料は、使用されるレーザビーム L の波長領域において実質的に透明あるいは透過率がある程度高い無機材料であれば特に限定されず、誘電体あるいは非常に薄い金属材料を用いることができる。誘電体としては、例えば、酸化物、硫化物、窒化物又はこれらの組み合わせを主成分として用いることができるが、記録層 13 に対する保護特性の観点から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{GeN}$ 、 $\text{GeCrN}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiAlON}$  ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{AlN}$  の混合物) 及び  $\text{LaSiON}$  ( $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$

及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の混合物) 等、アルミニウム (Al)、シリコン (Si)、セリウム (Ce)、チタン (Ti)、亜鉛 (Zn)、タンタル (Ta) 等の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物あるいはそれらの混合物を用いることが好ましく、特に、ZnS と  $\text{SiO}_2$  との混合物を用いることがより好ましい。この場合、ZnS と  $\text{SiO}_2$  のモル比は、80:20 に設定することが特に好ましい。また、キャップ層 14 は単層構造であっても多層構造であっても構わない。

#### 【0033】

また、キャップ層 14 を金属によって構成する場合には、アルミニウム (Al)、金 (Au)、銀 (Ag)、銅 (Cu) 又はこれらの合金 (Al と Ti との合金等) などの金属材料を用いることが好ましく、銀 (Ag) 又はこれを主成分とし、これにインジウム (In)、錫 (Sn)、亜鉛 (Zn)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、ビスマス (Bi) 等が微量に添加された合金を用いることが特に好ましい。

#### 【0034】

キャップ層 14 の膜厚については特に限定されるものではないが、誘電体を用いる場合には、10 nm ~ 150 nm に設定することが好ましく、20 nm ~ 70 nm に設定することが特に好ましい。これは、キャップ層 14 の膜厚が 10 nm 未満であると、光透過層 15 の成分がキャップ層 14 内に浸透し記録層 13 を侵すおそれがあるからであり、キャップ層 14 の膜厚が 150 nm を超えると、熱伝導性が高くなり過ぎて、記録層 13 を構成する材料が光学的な変化を起こすために大きなエネルギーを必要とし、感度が低下するおそれがあるからである。金属を用いる場合には、高い透過率を確保するため膜厚は薄くする必要があり、10 nm 以上、20 nm 以下に設定することが好ましい。また、記録時の変形は、キャップ層 14 の膜厚が誘電体の場合 150 nm 以下、金属の場合 20 nm 以下であればほとんど抑制することができないことが確認されている。このことから、光透過層 15 の硬度が、変形の大きさとジッタ・記録感度との関係に重要な影響を与えているものと考えられる。

#### 【0035】

次に、光透過層 15 について説明する。



## 【0036】

上述の通り、光透過層 15 は支持基板 11 側からみて光透過層 15-1 及び光透過層 15-2 がこの順に積層された 2 層構造を有している。光透過層 15 は、レーザビーム L の入射面を構成するとともにレーザビーム L の光路となる層であり、その厚さとしては、光透過層 15-1 及び光透過層 15-2 の合計で  $10\mu\text{m}$  ~  $300\mu\text{m}$  に設定することが好ましく、 $10\mu\text{m}$  ~  $150\mu\text{m}$  に設定することが特に好ましい。

## 【0037】

本実施形態においては、光透過層 15 を構成する光透過層 15-1 及び光透過層 15-2 のうち、記録層 13 側に位置する光透過層 15-1 については、そのビッカース硬度（ダイヤモンドピラミッド硬度試験において得られる値）が  $30\text{mgf}/\mu\text{m}^2$  以上、 $50\text{mgf}/\mu\text{m}^2$  以下に設定されている。光透過層 15-1 のビッカース硬度は、 $33\text{mgf}/\mu\text{m}^2$  以上、 $50\text{mgf}/\mu\text{m}^2$  以下であることが好ましく、 $33\text{mgf}/\mu\text{m}^2$  以上、 $42\text{mgf}/\mu\text{m}^2$  以下であることが特に好ましい。ここでいうビッカース硬度とは、JIS Z 2244 及び JIS R 1610 に沿った方法により測定された値である。しかし、測定対象が樹脂材料であるため試験荷重は非常に低く設定してあり、 $200\text{mgf}$  である。

## 【0038】

通常、光透過層に用いられる材料のビッカース硬度は  $19\sim 22\text{mgf}/\mu\text{m}^2$  程度であることを考えれば、光透過層 15-1 は通常よりも非常に高い硬度を有していると言える。一方、記録層 13 とは反対側に位置する光透過層 15-2 の硬度については特に限定されないが、製造の容易さ等を考慮すれば光透過層 15-1 よりも低いことが好ましい。硬度の低い材料とは、比較的分子量の大きいオリゴマー成分を有し、官能基数の少ない材料が挙げられる。このような材料は、概して硬化前状態での粘度が高く、また硬化収縮が小さい。またスピンコートがし易く、機械精度が良好であり、シートを形成する際にも有利である。したがって、光透過層 15-2 については、通常的光透過層と同様かそれよりも低い硬度（ $0.2\sim 25\text{mgf}/\mu\text{m}^2$  程度）に設定すればよい。

## 【0039】

光透過層 15-1 の硬度を上記のように設定する理由は、次の通りである。

#### 【0040】

図2は光透過層 15-1 の硬度とジッタ及び記録感度との関係を模式的に示すグラフである。図2に示すように、再生信号のジッタは光透過層 15-1 の硬度が高いほど低くなる傾向が見られるが、光透過層 15-1 のビッカース硬度が  $30\text{ mg f} / \mu\text{ m}^2 \sim 33\text{ mg f} / \mu\text{ m}^2$  程度になると飽和し、これ以上硬度を高くしてもジッタが低下しないか、むしろ上昇する。これは、光透過層 15-1 の硬度が高いほど記録ピット形成部における変形が抑制され、その結果ジッタが良好になるものの、ある一定の硬度 ( $30\text{ mg f} / \mu\text{ m}^2 \sim 33\text{ mg f} / \mu\text{ m}^2$  程度) 以上となると、光透過層 15-1 の変形が小さくなるためその影響がジッタ変化には寄与しにくくなるばかりでなく、硬度が高すぎると、記録前後の基板変形による光路長変化が期待できなくなり、変調度の低下、ひいてはジッタの悪化をもたらすからであると考えられる。したがって、良好なジッタを得るためには、光透過層 15-1 のビッカース硬度を  $30\text{ mg f} / \mu\text{ m}^2$  以上、好ましくは  $33\text{ mg f} / \mu\text{ m}^2$  以上に設定すればよい。

#### 【0041】

一方、最適記録パワー（最適なレーザビーム L の出力）については、図2に示すように光透過層 15-1 の硬度が低いほど低くなる（記録感度が高くなる）傾向が見られる。これは、光透過層 15-1 の硬度が低いほどレーザビーム L の照射領域が変形し易くなることから、低パワーで記録ピットが形成されるためであると考えられる。したがって、高い記録感度を得るためには、光透過層 15-1 の硬度をより低く設定すればよい。

#### 【0042】

このように、光透過層 15-1 の硬度を決定するに当たり、ジッタと記録感度は概ねトレードオフの関係にある。また、硬度の大きい材料は、概してモノマー同士の架橋密度を上げるため、重合をさせるための官能基数(活性点)が多い。このため紫外線照射した後の硬化収縮が大きく、紫外線照射後も重合していない未反応の活性点も多く残る。これらの未反応活性点は、高温保存の環境下で徐々に反応し、硬化収縮が進行する。このため、硬度が高すぎると硬化時はもちろん高

温保存後も収縮し反りやすくなる。つまり、硬度が高すぎると高温保存時の機械精度が低下する。したがって、これらを良好にバランスさせるためには、光透過層 15-1 の硬度を所定の範囲内に収める必要があり、かかる観点より、本実施形態では光透過層 15-1 のビッカース硬度を  $30\text{ mg f} / \mu\text{m}^2$  以上、 $50\text{ mg f} / \mu\text{m}^2$  以下の範囲内に設定している。このような範囲内に設定すれば、ジッタと記録感度、高温保存後の機械精度とを良好にバランスさせることが可能となり、さらに、 $33\text{ mg f} / \mu\text{m}^2$  以上、 $50\text{ mg f} / \mu\text{m}^2$  以下の範囲内に設定すればこれらをより良好にバランスさせることができ、 $33\text{ mg f} / \mu\text{m}^2$  以上、 $42\text{ mg f} / \mu\text{m}^2$  以下に設定すればこれらを最も良好にバランスさせることができる。

#### 【0043】

光透過層 15-1 及び光透過層 15-2 の材料としては、使用されるレーザビーム L の波長領域において光透過率が十分に高い材料である限り特に限定されず、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂などから選択することができ、特に、アクリル系又はエポキシ系の紫外線硬化性樹脂を用いることが好ましい。

#### 【0044】

光透過層 15-1 の膜厚については特に限定されないが、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  であることが好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$  に設定することがより好ましい。これは、光透過層 15-1 の膜厚が  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  未満である場合には、膜厚が小さすぎるために、硬度とジッタ及び記録感度との関係が図 2 に示す関係とはならない一方、 $100\text{ }\mu\text{m}$  超である場合には、膜厚が大きすぎるために、硬化収縮によって反りやクラックが生じ易くなるからである。これに対し、光透過層 15-1 の膜厚を  $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$  に設定すれば、硬化収縮による反りやクラックの発生を防止しつつ、硬度とジッタ及び記録感度との関係を上記の通りとすることが可能となる。

#### 【0045】

一方、光透過層 15-2 の膜厚については、光透過層 15-1 との合計膜厚が目的とする膜厚であれば足りる。つまり、光透過層 15-2 の膜厚は、光透過層

15-1の膜厚に応じて定めればよい。

#### 【0046】

以上が本実施形態による光記録媒体10の構成であり、次に光記録媒体10の製造方法について説明する。

#### 【0047】

まず、スタンパ40を用いてグループ11a及びランド11bを有する支持基板11を射出成形する。但し、フォトリソマー（2P）法等、他の方法によってこれを作製することも可能である。

#### 【0048】

次に、支持基板11の表面のうち、グループ11a及びランド11bが設けられた面に反射層12を形成する。反射層12の形成は、反射層12の構成元素を含む化学種を用いた気相成長法、例えば、スパッタリング法や真空蒸着法を用いることができ、中でも、スパッタリング法を用いることが好ましい。

#### 【0049】

次に、反射層12上に記録層13を形成する。記録層13の形成にはスピンコート法を用いることが好ましい。具体的には、ポルフィリン系色素又はモノメチンシアニン系色素を適当な溶媒に溶解して塗布液を調製し、スピンコート法によって塗布液を反射層12上に塗布した後、塗布膜を乾燥することによって記録層13を形成することが好ましい。尚、スピンコート法に代えて、スクリーン印刷法、ディップ塗布法などを用いることも可能である。

#### 【0050】

記録層13を構成する有機材料としてポルフィリン系色素を選択する場合、その溶剤としては、炭素数が5乃至7のケトン系溶剤を用いることが好ましく、直鎖状及び分岐状の構造を有するケトン系溶剤を用いることがより好ましい。炭素数が5乃至7の直鎖状及び分岐状の構造を有するケトン系溶剤の具体例としては、3-ペンタノン、メチルイソブチルケトン、3-ヘキサノン、2-ヘキサノン（ブチルメチルケトン）、4-ヘプタノン、2-ヘプタノンが挙げられる。中でも、炭素数が6のケトン系溶剤、特に、炭素数が6の直鎖状及び分岐状の構造を有するケトン系溶剤を用いることが非常に好ましい。炭素数が6の直鎖状及び分

岐状の構造を有するケトン系溶剤の具体例としては、メチルイソブチルケトン、3-ヘキサノン、2-ヘキサノン（ブチルメチルケトン）が挙げられる。

#### 【0051】

一方、記録層13を構成する有機材料としてモノメチンシアニン系色素を選択する場合、その溶剤としては、用いるモノメチンシアニン系色素に応じて、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、芳香族系溶剤、フッ素アルコール溶剤、ハロゲン化アルキル系溶剤などから、適宜選択することができる。これらの中では、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールなどが好ましく使用される。

#### 【0052】

次に、記録層13上にキャップ層14を形成する。キャップ層14の形成は、キャップ層14の構成元素を含む化学種を用いた気相成長法、例えば、スパッタリング法や真空蒸着法を用いることができ、中でも、スパッタリング法を用いることが好ましい。

#### 【0053】

次に、キャップ層14上に光透過層15-1を形成する。光透過層15-1の形成は、粘度調整された例えばアクリル系又はエポキシ系の紫外線硬化性樹脂をスピンコート法により皮膜させ、窒素雰囲気中で紫外線を照射して硬化する等の方法により形成することができる。上述の通り、光透過層15-1のビッカース硬度は $30\text{ mg f} / \mu\text{m}^2$ 以上、 $50\text{ mg f} / \mu\text{m}^2$ 以下に設定され、通常の光透過層よりも高い硬度を有していることから、概して硬化収縮が大きく、膜厚を厚くしすぎると硬化収縮によって大きな反りやクラックが生じたり、高温環境下に保存した場合に反りが生じやすくなってしまう。光透過層15-1の膜厚を $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下に設定することが好ましいのはこのためである。

#### 【0054】

そして、光透過層15-1上に光透過層15-2を形成する。光透過層15-2は光透過層15-1と同様の方法によって形成することができる。

#### 【0055】

尚、光透過層 15-1 及び光透過層 15-2 は、スピンコート法ではなく、接着剤等を用いた光透過性シートの貼り付けによって形成することも可能である。この場合、接着剤が光透過層 15-1 に相当し、光透過性シートが光透過層 15-2 に相当することから、接着剤についてはそのビッカース硬度を  $30 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  以上、 $50 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  以下に設定する必要がある。

#### 【0056】

尚、光透過層 15-2 の表面に  $10 \mu \text{ m}$  以下のハードコート層を設け、これによって光透過層 15-2 の表面を保護しても構わない。ハードコート層の材料としては、光透過層 15-2 の材料よりも傷のつきにくい硬い材料であれば特に限定されず、例えば、エポキシアクリレートオリゴマー（2 官能オリゴマー）、多官能アクリルモノマー、単官能アクリルモノマー及び光重合開始剤を含む紫外線硬化性樹脂や、アルミニウム（Al）、シリコン（Si）、セリウム（Ce）、チタン（Ti）、亜鉛（Zn）、タンタル（Ta）等の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物あるいはそれらの混合物を用いることができる。ハードコート層の材料として紫外線硬化性樹脂を用いる場合には、スピンコート法によってこれを光透過層 15-2 上に形成することが好ましく、上記酸化物、窒化物、硫化物、炭化物あるいはそれらの混合物を用いる場合には、これらの構成元素を含む化学種を用いた気相成長法、例えば、スパッタリング法や真空蒸着法を用いることができ、中でも、スパッタリング法を用いることが好ましい。

#### 【0057】

また、ハードコート層は、光入射面に傷が生じるのを防止する役割を果たすものであることから、硬いだけでなく、潤滑性を有していることが好ましい。ハードコート層に潤滑性を与えるためには、ハードコート層の母体となる材料（例えば、 $\text{SiO}_2$ ）に潤滑剤を含有させることが有効であり、潤滑剤としては、シリコン系潤滑剤やフッ素系潤滑剤、脂肪酸エステル系潤滑剤を選択することが好ましく、その含有量としては、0.1～5.0 質量%程度とすることが好ましい。

#### 【0058】

以上により、光記録媒体 10 の製造が完了する。

## 【0059】

このように、本実施形態による光記録媒体10は、光透過層15が2層構造を有しており、このうち記録層13側に位置する光透過層15-1の200mgfの荷重におけるビッカース硬度が30mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以上、50mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以下、好ましくは33mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以上、50mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以下、特に好ましくは33mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以上、42mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以下に設定されていることから、ビット長やトラックピッチが非常に狭い次世代型の光記録媒体であるにも関わらず、ある程度良好な記録感度と高温保存後の機械精度を確保しつつ、十分に低いジッタを得ることが可能となる。つまり、ジッタと記録感度と高温保存後の機械精度を好ましくバランスさせることが可能となる。

## 【0060】

本発明は、以上の実施形態に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

## 【0061】

例えば、上記実施形態においては、ビッカース硬度が30mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以上、50mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以下である光透過層15-1上に光透過層15-2を設けているが、本発明においてこれを設けることは必須ではない。但し、光透過層15-2を設ければ光透過層15全体の膜厚が大きくなることから、光入射面15aの傷や汚れに対する耐性が高まるとともに、レーザビームLのフォーカシングが容易となることから、これらの点を考慮すれば、上記実施形態のように光透過層15-1上に光透過層15-2を設けることが好ましい。

## 【0062】

また、上記実施形態においては、光透過層15を2層構造としているが、最も記録層13側に位置する光透過層15-1のビッカース硬度が30mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以上、50mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以下である限り、3層以上の光透過層15-1, 15-2, 15-3・・・によってこれを構成しても構わない。

## 【0063】

また、上記実施形態による光記録媒体には記録層13が1層のみ備えられてい

るが、複数の記録層を有する多層構造の光記録媒体に対して本発明を適用することも可能である。この場合、記録層間に設けられるスペーサ層及び／又は光透過層のビッカース硬度を  $30\text{ mg f} / \mu\text{m}^2$  以上、 $50\text{ mg f} / \mu\text{m}^2$  以下に設定すればよい。ここでも、スペーサ層及び／又は光透過層が多層構造である場合には、対応する記録層に最も近い層のビッカース硬度を上記の範囲に設定すればよい。

#### 【0064】

##### 【実施例】

以下、実施例を用いて本発明について更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0065】

##### 〔光透過層形成前サンプルの作製〕

以下の方法により、図1に示す構造と同じ構造を有する光記録媒体サンプルを作製した。

#### 【0066】

まず、射出成型法により、厚さ  $1.1\text{ mm}$ 、直径  $120\text{ mm}$  であり、表面にグループ11a及びランド11bが形成されたポリカーボネートからなるディスク状の支持基板11を作製した。支持基板のトラックピッチは  $0.32\text{ }\mu\text{m}$ 、グループ11aの深さは  $60\text{ nm}$ 、グループ11aの半値幅は  $0.16\text{ }\mu\text{m}$  である。

#### 【0067】

次に、この支持基板11をスパッタリング装置にセットし、グループ11a及びランド11bが形成されている側の表面に銀 (Ag; 98atm%)、ネオジム (Nd; 1atm%) 及び銅 (Cu; 1atm%) の合金からなる厚さ  $40\text{ nm}$  の反射層12をスパッタ法により形成した。

#### 【0068】

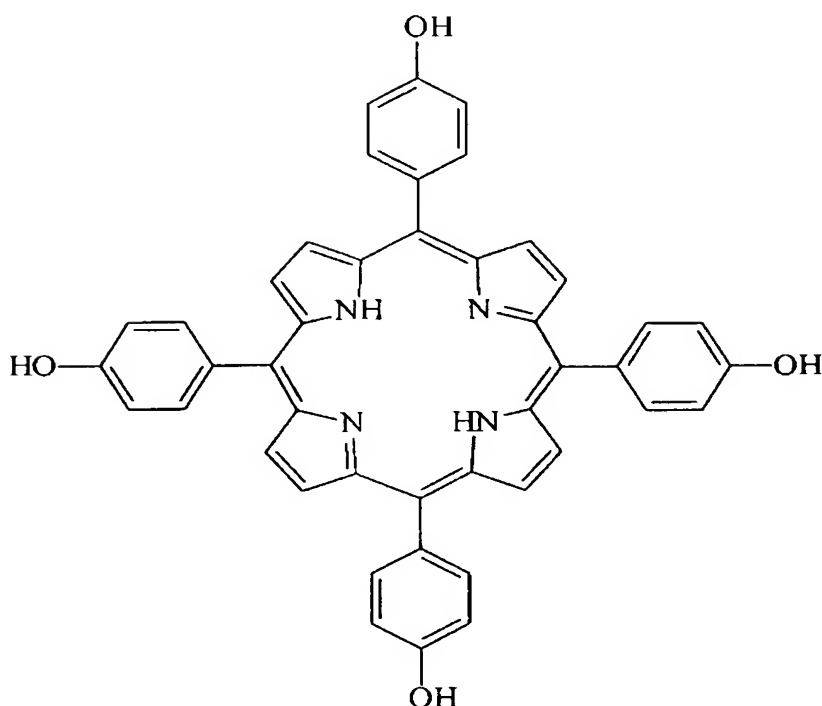
次に、反射層12が形成された支持基板11をスピコート装置にセットし、下記構造式(1)で示されるポルフィリン誘導体をメチルイソブチルケトンに溶解し塗布液をスピコート法により反射層12上に塗布することにより、ランド11b部における厚さが  $35\text{ nm}$  の記録層13を形成した。下記構造式(1)で



示されるポルフィリン誘導体の波長 405 nm における屈折率は 0.80 であり、消衰係数は 0.87 である。

【0069】

【化1】



次に、記録層 13 が形成された支持基板 11 を再びスパッタリング装置にセットし、記録層の表面に ZnS と SiO<sub>2</sub> の混合物（モル比＝80：20）からなる厚さ 30 nm のキャップ層 14 をスパッタ法により形成した。

【0070】

〔光透過層の形成〕

次に、キャップ層 14 が形成された支持基板 11 を再びスピコート装置にセットし、MD450 樹脂（日本化薬株式会社製）をスピコート法によりキャップ層 14 上に塗布した後、窒素雰囲気中で紫外線を照射することによって厚さが 15 μm の光透過層 15-1 を形成した。紫外線の照射積算光量は 3170 J とした。本材料からなる光透過層 15-1 のビッカース硬度は 34 mgf/μm<sup>2</sup>

である。

#### 【0071】

そして、アロニックスM-1100（東亜合成株式会社製）：60wt%、アロニックスM-309（東亜合成株式会社製）：20wt%、FA-513A（日立化成株式会社製）：17wt%、IRG184（チバスペシャリティ・ケミカルズ製）：3wt%を混合したモノマー樹脂溶液をスピコート法により光透過層15-1上に塗布した後、窒素雰囲気中で紫外線を照射することによって厚さが85 $\mu$ mの光透過層15-2を形成した。紫外線の照射積算光量は3170Jとした。本材料からなる光透過層15-2のビッカース硬度は15mgf/ $\mu$ m<sup>2</sup>である。これにより、実施例1による光記録媒体サンプルが完成した。

#### 【0072】

次に、光透過層15-1の材料としてUV3701樹脂（東亜合成株式会社製）を用いるとともに、光透過層15-1の膜厚を10 $\mu$ m、光透過層15-2の膜厚を90 $\mu$ mとした他は、実施例1による光記録媒体サンプルと同様にして実施例2による光記録媒体サンプルを作製した。本材料からなる光透過層15-1のビッカース硬度は42mgf/ $\mu$ m<sup>2</sup>である。

#### 【0073】

次に、光透過層15-1の材料としてプロピレングリコールモノメチルエーテル：47wt%、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製）：23wt%、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート：22wt%、テトラヒドロフルフリルアクリレート：6wt%、IRG184（チバスペシャリティ・ケミカルズ製）：2wt%を混合した樹脂溶液を用いるとともに、光透過層15-1の膜厚を5 $\mu$ m、光透過層15-2の膜厚を95 $\mu$ mとした他は、実施例1による光記録媒体サンプルと同様にして実施例3による光記録媒体サンプルを作製した。本材料からなる光透過層15-1のビッカース硬度は49mgf/ $\mu$ m<sup>2</sup>である。

#### 【0074】

次に、光透過層15-1の材料としてHOD3200（日本化薬株式会社製）を用いるとともに、光透過層15-1の膜厚を10 $\mu$ m、光透過層15-2の膜厚を90 $\mu$ mとした他は、実施例1による光記録媒体サンプルと同様にして実施

例 4 による光記録媒体サンプルを作製した。本材料からなる光透過層 15-1 のビッカース硬度は  $30 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  である。

#### 【0075】

次に、光透過層 15-1 の材料としてプロピレングリコールモノメチルエーテル：48 wt %、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製）：21 wt %、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート：23 wt %、テトラヒドロフルフリルアクリレート 6 wt %、IRG184（チバスペシャリティ・ケミカルズ製）：2 wt % を混合した樹脂溶液を用いるとともに、光透過層 15-1 の膜厚を  $5 \mu \text{ m}$ 、光透過層 15-2 の膜厚を  $95 \mu \text{ m}$  とした他は、実施例 1 による光記録媒体サンプルと同様にして比較例 1 による光記録媒体サンプルを作製した。本材料からなる光透過層 15-1 のビッカース硬度は  $51 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  である。

#### 【0076】

次に、光透過層 15-1 の材料として SPC850（日本化薬株式会社製）を用いた他は、実施例 1 による光記録媒体サンプルと同様にして比較例 2 による光記録媒体サンプルを作製した。本材料からなる光透過層 15-1 のビッカース硬度は  $26 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  である。

#### 【0077】

次に、光透過層 15-1 の材料として XNR5535（長瀬産業株式会社製）を用いた他は、実施例 1 による光記録媒体サンプルと同様にして比較例 3 による光記録媒体サンプルを作製した。本材料からなる光透過層 15-1 のビッカース硬度は  $21 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  である。

#### 【0078】

次に、光透過層 15-1 を省略するとともに光透過層 15-2 の膜厚を  $100 \mu \text{ m}$  に設定した他は、実施例 1 による光記録媒体サンプルと同様にして比較例 4 による光記録媒体サンプルを作製した。

#### 【0079】

次に、光透過層 15-1 の材料として SD318（大日本インキ株式会社製）を用いた他は、実施例 1 による光記録媒体サンプルと同様にして比較例 5 による光記録媒体サンプルを作製した。本材料からなる光透過層 15-1 のビッカース

硬度は  $29 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  である。

#### 【0080】

次に、光透過層 15-2 として厚さ  $75 \mu \text{ m}$  のポリカーボネートシートを別途用意し、その表面に厚さ  $25 \mu \text{ m}$  のアクリル系粘着材 #5511（積水化学製）を形成した後、減圧下において光透過層形成前サンプルと貼り合わせることによって比較例 6 による光記録媒体サンプルを作成した。本材料からなる光透過層 15-1 のビッカース硬度は  $0.2 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  である。

#### 【0081】

次に、光透過層 15-1 の材料としてプロピレングリコールモノメチルエーテル：96 wt %、コロイダルシリカ（日産化学製）：1.6 wt %、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート：1.8 wt %、テトラヒドロフルフリルアクリレート：0.4 wt %、IRG184（チバスペシャリティ・ケミカルズ製）：0.2 wt % を混合した樹脂溶液を用い、スピンコート法によりキャップ層 14 上に塗布した後、 $60^\circ \text{C}$  で 10 分間乾燥させ、十分な窒素雰囲気中で紫外線による硬化を行うことによって厚さ  $0.4 \mu \text{ m}$  の光透過層 15-1 を形成した。その後、実施例 1 の光透過層 15-2 と同じ材料を用いて厚さ  $100 \mu \text{ m}$  の光透過層 15-2 を形成し、比較例 7 による光記録媒体サンプルを完成させた。本材料からなる光透過層 15-1 のビッカース硬度は  $45 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  である。

#### 【0082】

次に、実施例 3 の光透過層 15-1 を形成する際に使用した樹脂溶液をキャップ層 14 上にスピンコートし、窒素気流中で紫外線硬化することにより約  $5 \mu \text{ m}$  の層を形成した。この操作を数十回繰り返すことで、厚さ  $105 \mu \text{ m}$  の光透過層 15-1 を形成し、比較例 8 による光記録媒体サンプルを完成させた。本材料からなる光透過層 15-1 のビッカース硬度は  $49.4 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  である。

#### 【0083】

なお、ビッカース硬度の測定に関しては、ELIONIX 社製 ENT1100 超微小硬度計を用い、負荷荷重  $200 \text{ mg f}$ 、負荷－保持（2 秒）－除荷のサイクルで測定を行った。

#### 【0084】

## 〔特性の比較〕

各光記録媒体サンプルをそれぞれ光ディスク評価装置（商品名：DDU1000、パルステック社製）にセットし、5.28m/secの線速度で回転させながら、開口数が0.85である対物レンズを介して波長が405nmであるレーザビームを光入射面15aから記録層13に照射した。これによって、各光記録媒体サンプルに1,7RL変調方式における2T信号～8T信号からなる混合信号をそれぞれ記録した。この場合、2T信号の長さは160nmである。そして、記録した混合信号を再生し、再生信号のジッタを測定した。このような混合信号の記録及びジッタの測定を各光記録媒体サンプルについて種々の記録パワーを用いて行い、その結果、各光記録媒体サンプルにおいて最も低いジッタが得られる記録パワーを特定した。結果を表1に示す。

【0085】

【表1】

サンプル名	ビッカース硬度 (mgf/ $\mu\text{m}^2$ )	光透過層15-1 の厚さ( $\mu\text{m}$ )	光透過層15-2 の厚さ( $\mu\text{m}$ )	Jitter (%)	感度 (mW)	機械精度
比較例6	0.2	25	75	22.3	9.4	○
比較例4	15	100	-	14.5	9.7	○
比較例3	21	15	85	12.5	9.8	○
比較例2	26	15	85	11.0	10.2	○
比較例5	29	15	85	10.2	10.0	○
実施例4	30	10	90	9.9	10.4	○
実施例1	34	15	85	9.2	10.6	○
実施例2	42	10	90	9.1	10.9	○
実施例3	49	5	95	9.3	11.7	○
比較例1	51	5	95	9.8	12.0	×
比較例7	45	0.4	100	14.3	9.6	○
比較例8	49	105	-	9.4	11.8	×

表1に示すように、光透過層15-1のビッカース硬度が30mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以上である実施例1乃至4及び比較例1の光記録媒体サンプルにおいては、ジッタが10%未満であり、実用上問題がないと考えられる。特に、光透過層15-1のビッカース硬度が33mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以上、50mgf/ $\mu\text{m}^2$ 以下である実施例1乃至3の光記録媒体サンプルにおいてはジッタの最低値が9.5%未満

であり、光透過層 15-1 のビッカース硬度が  $33 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  以上、 $42 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  以下である実施例 1 の光記録媒体サンプルにおいてはジッタが 9.5% 以下であり、且つ、最適記録パワーも 10 mW 台であるため、実使用に十分耐えうると思われる。これに対し、光透過層 15-1（比較例 4 については光透過層 15-2）のビッカース硬度が  $30 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  未満である比較例 2～比較例 6 の光記録媒体サンプルにおいてはジッタが 10% 以上となり、しかも、硬度が低いほどジッタが高くなることが確認された。

#### 【0086】

また、光透過層 15-1 の膜厚が  $0.5 \mu \text{ m}$  未満（ $0.4 \mu \text{ m}$ ）である比較例 7 の光記録媒体サンプルにおいては、記録感度は良好であるもののジッタが非常に悪くなった。

#### 【0087】

さらに、これら実施例・比較例の光記録媒体サンプルを  $80^\circ \text{C}$  の乾燥環境下に 100 時間保存する高温保存試験を行った後、機械精度の測定を行った。測定は、コアーズ株式会社製機械精度測定器 DC-1010C を用いた。結果は表 1 に示されている。表 1 に示すように、ビッカース硬度が  $50 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  を超えている比較例 1 の光記録媒体サンプルでは、大きな機械精度の悪化、特に反り量の変動が確認された。また、ビッカース硬度が  $50 \text{ mg f} / \mu \text{ m}^2$  以下である比較例 8 についても、光透過層 15-1 の膜厚が  $100 \mu \text{ m}$  を超えているために、機械精度が大きく悪化した。

#### 【0088】

以上を総合的に判断すれば、実用的な記録パワーによってより低いジッタを得られるのは、実施例 1 乃至 4 の光記録媒体サンプルであることが分かった。

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明では光透過層の硬度を適切に設定していることから、記録層の材料として有機材料を用いた次世代型の光記録媒体の信号特性及び記録特性を良好にバランスさせることが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

(a) は本発明の好ましい実施態様にかかる光記録媒体 1 0 の外観を示す切り欠き斜視図であり、(b) は (a) に示す A 部を拡大した部分断面図である。

【図 2】

光透過層 1 5 - 1 の硬度とジッタ及び記録感度との関係を模式的に示すグラフである。

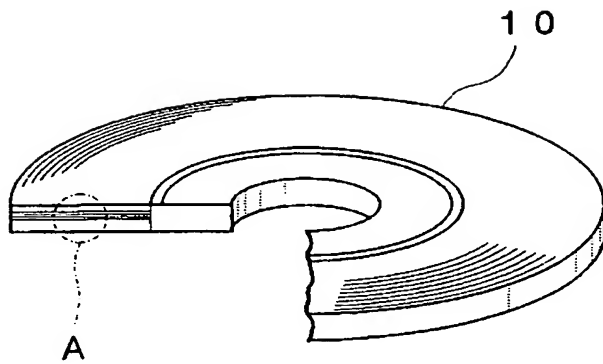
【符号の説明】

- 1 0 光記録媒体
- 1 1 支持基板
- 1 1 a グループ
- 1 1 b ランド
- 1 2 反射層
- 1 3 記録層
- 1 4 キャップ層
- 1 5 ( 1 5 - 1 , 1 5 - 2 ) 光透過層
- 1 5 a 光入射面

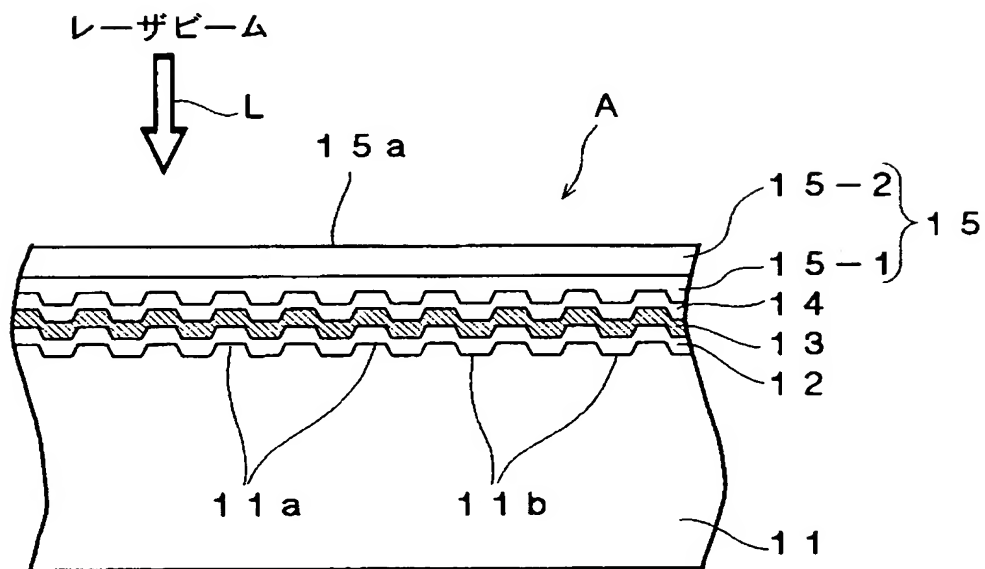
【書類名】

図面

【図 1】



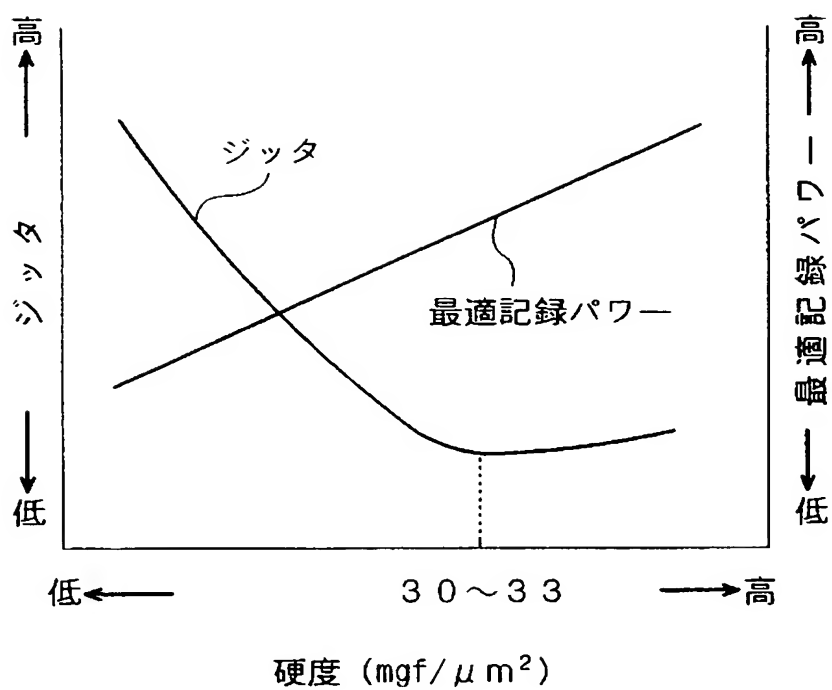
(a)



(b)



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 記録層の材料として有機材料を用いた次世代型の光記録媒体の信号特性や記録特性を改善する。

【解決手段】 支持基板 11 と、支持基板 11 上に設けられ有機材料を主成分とする記録層 13 と、記録層 13 上に設けられた第 1 の光透過層 15-1 と、第 1 の光透過層 15-1 上に設けられた第 2 の光透過層 15-2 とを備え、第 1 の光透過層 15-1 のビッカース硬度が負荷荷重を 200 m g f とした場合に 30 m g f /  $\mu\text{m}^2$  以上、50 m g f /  $\mu\text{m}^2$  以下である。本発明によれば、ジッタ等の信号特性と記録感度等の記録特性、さらには高温保存後の機械精度を良好にバランスさせることが可能となる。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 4 9
受付番号	5 0 3 0 0 5 1 6 5 2 7
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 5 年 3 月 3 1 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
【氏名又は名称】	ティーディーケー株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100078031
【住所又は居所】	東京都千代田区神田淡路町 1 - 4 - 1 友泉淡路町ビル 8 階 大石国際特許事務所
【氏名又は名称】	大石 皓一

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100115738
【住所又は居所】	東京都千代田区神田淡路町 1 - 4 - 1 友泉淡路町ビル 8 階 大石国際特許事務所
【氏名又は名称】	鷲頭 光宏

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100121681
【住所又は居所】	東京都千代田区神田淡路町 1 丁目 4 番 1 号 友泉淡路町ビル 8 階 大石国際特許事務所
【氏名又は名称】	緒方 和文

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100126468
【住所又は居所】	東京都千代田区神田淡路町 1 丁目 4 番 1 号 友泉淡路町ビル 8 階 大石国際特許事務所
【氏名又は名称】	田久保 泰夫

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

- |          |                          |
|----------|--------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日      |
| [変更理由]   | 新規登録                     |
| 住 所      | 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号 |
| 氏 名      | ティーディーケイ株式会社             |
|          |                          |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日      |
| [変更理由]   | 名称変更                     |
| 住 所      | 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号 |
| 氏 名      | T D K 株式会社               |